

На правах рукописи

Ванюнин Михаил Валерьевич

Теоретическое исследование спектров ЭПР и спиновой динамики в
кристаллах LiYF_4 , активированных редкоземельными ионами

01.04.02 – теоретическая физика

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Казань – 2008

Работа выполнена на кафедре теоретической физики Казанского государственного университета им. В. И. Ульянова-Ленина.

Научный руководитель: доктор физико-математических наук,
профессор Малкин Борис Залманович

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук,
профессор Садыков Эдгар Камилович

кандидат физико-математических наук,
доцент Хамзин Айрат Альбертович

Ведущая организация: Казанский физико-технический институт
им. Е. К. Завойского КазНЦ РАН

Защита состоится __ декабря 2008 г. в 14:30 часов на заседании диссертационного совета Д.212.081.15 при Казанском государственном университете по адресу: 420008, г. Казань, ул. Кремлевская, д. 18.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке имени Н. И. Лобачевского Казанского государственного университета.

Автореферат разослан __ ноября 2008 г.

Учёный секретарь
диссертационного совета
д. ф.-м. н., профессор

Ерёмин М. В.

Общая характеристика работы

Актуальность темы. В 1968 г. в работе [1] было обнаружено необычное немонотонное изменение динамической магнитной восприимчивости в кристалле $\text{LaCl}_3:\text{Ho}$ при температуре ~ 1 К в зависимости от величины внешнего постоянного магнитного поля. На частотах переменного поля из интервала $10^2 - 5 \times 10^3$ Гц в магнитно-полевой зависимости вещественной и мнимой частей восприимчивости наблюдались узкие экстремумы при величинах напряженности постоянного поля, отвечающих точкам вырождения электронно-ядерных подуровней основного состояния примесных ионов Ho^{3+} . Несколько лет назад аналогичные результаты были получены при измерениях динамической восприимчивости разбавленного парамагнетика $\text{LiYF}_4:\text{Ho}^{3+}$ (0,1%) в работе [2]. Наблюдаемые в [1] и [2] особенности поведения магнитной восприимчивости были предсказаны Н. Бломбергеном с сотрудниками в их классическом исследовании кросс-релаксации в спиновых системах [3]: «...восприимчивость обычно рассматривается при фиксированной частоте как функция постоянного магнитного поля. На этой зависимости может появиться максимум, поскольку при некоторых значениях внешнего поля для некоторых пар уровней разности энергии могут стать почти равными». Авторы работы [1] считали, что в магнитной восприимчивости кристалла $\text{LaCl}_3:\text{Ho}$ проявляется эффект узкого фононного горла, хотя их рассуждения не были доказательны.

Сильную зависимость скорости релаксации намагниченности кристалла $\text{LiYF}_4:\text{Ho}^{3+}$ от внешнего магнитного поля показали также измерения магнитного гистерезиса при сверхнизких температурах [4] и измерения скорости релаксации намагниченности ядер фтора [5].

Аналогичные магнитные явления наблюдаются при измерениях магнитной восприимчивости и магнитного гистерезиса в системах совершенно иного типа — мономолекулярных магнитах. Особенности полевой зависимости скорости магнитной релаксации в рассмотренных

системах до сих пор не получили количественного объяснения.

Развитие теории динамики намагниченности квантовых систем, взаимодействующих с фононным и спиновым термостатами, выяснение особенностей их магнитных свойств в зависимости от структуры и химического строения являются актуальными задачами теории конденсированных сред.

Кристаллы LiYF_4 , активированные редкоземельными ионами, являются наиболее простыми для исследования объектами, поскольку известна пространственная структура кристаллической решетки, ранее были измерены оптические и ЭПР спектры различных примесных редкоземельных ионов. Химические связи в кристалле LiYF_4 имеют ионный характер, поэтому электронные молекулярные орбитали приближенно совпадают с атомными орбиталями. Последний факт существенно отличает соединение $\text{LiYF}_4:\text{Ho}^{3+}$ от молекулярных магнитов, часто характеризующихся неполярными и ковалентными связями. В рамках модели, оперирующей с локализованными электронными волновыми функциями, можно использовать простые приближения для описания электронной структуры примесных лантаноидов (см., например, [6]).

Для объяснения зависимости скорости магнитной релаксации в кристалле $\text{LiYF}_4:\text{Ho}^{3+}$ от внешнего магнитного поля необходимо разработать модель спиновой динамики, основанную на рассмотрении кристаллического поля, сверхтонких взаимодействий, достоверных оценках констант электрон-фононного взаимодействия и параметров взаимодействий примесных ионов друг с другом. Необходимо исследовать процессы электрон-фононной и спин-спиновой релаксации. Изучение межионных взаимодействий важно и для теории магнитного упорядочения в модельном антиферромагнетике LiHoF_4 .

Диссертация выполнялась в рамках научного проекта, направленного на развитие микроскопической теории магнитной динамики кристаллов $\text{LiYF}_4:\text{Ln}^{3+}$. Обсуждаемые в работе измерения были выполнены в Институте

спектроскопии РАН (Московская область, г. Троицк), Лаборатории имени Л. Нееля (Гренобль, Франция), Казанском физико-техническом институте РАН (Казань) и в Санкт-Петербургском государственном университете.

Целью работы является

- Определение параметров кристаллического поля в кристаллах $\text{LiYF}_4:\text{Ln}^{3+}$, в том числе статистических характеристик случайных компонент, обусловленных искажениями решетки.
- Изучение межионных взаимодействий в парных центрах $(\text{Ho}^{3+})_2$.
- Вычисление постоянных связи ионов Ho^{3+} с фононами, вероятностей электрон-фононных переходов.
- Развитие теории спиновой динамики парамагнитных ионов, взаимодействующих с фононным и спиновым термостатами.
- Объяснение особенностей динамической магнитной восприимчивости кристалла $\text{LiYF}_4:\text{Ho}^{3+}$ в зависимости от концентрации примесей, температуры, частоты переменного поля и напряженности внешнего постоянного магнитного поля.

Научная новизна и положения, выносимые на защиту:

1. Метод расчета динамической магнитной восприимчивости разбавленных парамагнетиков, основанный на полуфеноменологической модели кристаллического поля и электрон-фононного взаимодействия.
2. Впервые показано, что процессы кросс-релаксации могут играть доминирующую роль в нерезонансном отклике парамагнетика на внешнее переменное поле при наличии пересечений уровней энергии парамагнитных ионов. Доказано существование эффекта узкого фононного горла в релаксации намагниченности кристаллов $\text{LiYF}_4:\text{Ho}^{3+}$ с концентрациями ионов гольмия порядка 0,1% при температурах жидкого гелия, учет которого, как и процессов кросс-релаксации, необходим при объяснении результатов измерений динамической магнитной восприимчивости.

3. Показано, что доминирующую роль в формировании изотопической структуры сигналов ЭПР, обусловленной изотопическим беспорядком в кристаллической решетке, играют локальные деформации решетки, индуцированные дефектами массы.
4. Случайное кристаллическое поле в кристалле $\text{LiYF}_4:\text{Ho}^{3+}$ приводит к расщеплениям вырожденных сверхтонких подуровней энергии ионов гольмия порядка $0,01 \text{ см}^{-1}$ и определяет экстремумы релаксации намагниченности в области антипересечений состояний с одинаковыми проекциями ядерного момента. Увеличение параметров случайного поля с концентрацией ионов гольмия свидетельствует о возникновении локальных деформаций решетки, индуцированных примесными ионами.
5. Доминирующую роль в формировании спектров парных центров ионов гольмия $(\text{Ho}^{3+})_2$ в кристалле $\text{LiYF}_4:\text{Ho}^{3+}$ играют магнитные диполь-дипольные взаимодействия между ионами и изменения кристаллического поля по сравнению с полем, действующим на одиночные ионы.

Научная и практическая значимость работы. Результаты работы могут служить основой для дальнейших исследований динамики намагниченности кристалла $\text{LiYF}_4:\text{Ho}^{3+}$ в свипируемых магнитных полях при сверхнизких температурах [4], для объяснения особенностей магнитной восприимчивости кристаллов $\text{LaCl}_3:\text{Ho}$ [1] и молекулярных магнитов.

Выполненное теоретическое исследование динамической магнитной восприимчивости на частотах $10 - 10^3$ Гц стимулировало измерения восприимчивости на частотах вплоть до 20000 Гц в Санкт-Петербургском государственном университете, в диссертации обсуждаются эти результаты.

Результаты работы были использованы для объяснения данных измерений скорости релаксации намагниченности ядер фтора в кристалле $\text{LiYF}_4:\text{Ho}^{3+}$, выполненных в университете Павии (Италия) [7].

Разработанный метод расчета динамической магнитной восприимчивости использован при выполнении проекта ИНТАС 03-51-4945 и проекта РНП 2.1.1.7348 Министерства образования и науки Российской

Федерации.

При выполнении диссертационной работы были разработаны компьютерные программы для моделирования спектров ЭПР и оптических спектров широкого класса соединений, интерпретации параметров кристаллического поля в рамках модели обменных зарядов, вычисления параметров электрон-фононного взаимодействия, моделирования динамической магнитной восприимчивости. Эти программы уже были использованы при объяснении оптических спектров ионов лантаноидов в различных соединениях.

Достоверность предложенной модели обеспечивается использованием современных методов теории твердого тела и сравнением результатов выполненных в диссертации аналитических и численных расчетов с данными измерений.

Личный вклад автора. Задачи, рассмотренные в диссертации, были поставлены научным руководителем. Автору работы принадлежат результаты расчетов, изложенные в параграфах 1.2 (структура линий ЭПР, обусловленная изотопическим беспорядком в литиевой подрешетке), 1.5 (спектры ЭПР парных центров), 2.1 (модель электрон-фононного взаимодействия), 2.2 (описание оптического спектра кристалла $\text{LiYF}_4:\text{Ho}^{3+}$), 2.3 (анализ данных пьезоспектроскопических исследований). Результаты, представленные в остальных параграфах, получены совместно с научным руководителем. Автор работы разработал все компьютерные программы, использованные при получении результатов диссертации.

Апробация работы. Результаты работы были представлены в докладах на: международной конференции «Modern development of Magnetic Resonance», Kazan, August 15-20, 2004; международном семинаре «Manipulating Quantum Spins and Classical Dots», 25-29 April 2005, Ecole de Physique Les Houches, France; международной конференции «International Conference on Physics of Optical Materials and Devices», Montenegro, 31.08-

02.09, 2006; международной конференции «International Conference on f-elements ICFE6», Wroclaw, Poland, 04-09.09, 2006; международном симпозиуме APES 2006 5th Asia-Pacific EPR/ESR Symposium 2006, 24-27 August, Novosibirsk; итоговой конференции по научно-исследовательской деятельности Казанского государственного университета за 2005 год; XIII Феофиловском симпозиуме по спектроскопии кристаллов, активированных переходными металлами и редкоземельными ионами, Иркутск, 9-14 июля, 2007.

Публикации. Основное содержание работы опубликовано в 5 статьях (в журналах Appl. Magn. Resonance, Phys. Rev. B, J. Alloys Compounds, Физика твердого тела, Оптика и спектроскопия) и 9 тезисах конференций.

Структура диссертации. Диссертация состоит из введения, трех глав, заключения, списка цитируемой литературы, включающего 61 наименование. Работа изложена на 110 страницах, содержит 35 рисунков и 7 таблиц.

Основное содержание работы

Во **введении** обосновывается актуальность диссертационной работы, её научная и практическая значимость, сформулирована цель исследований.

В **главе 1** выполнен анализ спектров ЭПР изоструктурных кристаллов LiYF_4 и LiLuF_4 , активированных ионами Dy^{3+} , Er^{3+} и Ho^{3+} , в области частот 40-800 ГГц. Полевые зависимости частоты сигналов ЭПР воспроизведены в рамках приближения кристаллического поля с использованием параметров, согласующихся с данными оптических измерений. Определены параметры модели обменных зарядов [6], согласующиеся с найденными параметрами кристаллического поля.

Тонкая структура сигналов ЭПР объяснена изотопическим беспорядком в литиевых подрешетках. Показано, что доминирующую роль в формировании изотопической структуры сигнала играют локальные деформации кристаллической решетки, индуцированные дефектами массы. Вычислены (в рамках модели динамики решетки [8]) смещения

$(3,23 \ 0,98 \ 0,14) \times 10^{-4} \text{ \AA}$ ионов фтора с координатами $(1,45 \ 0,85 \ 0,87) \text{ \AA}$ относительно узла с изотопом ^6Li в решетке $^7\text{LiYF}_4$. Найденные смещения с точностью 10-20% согласуются с интервалами изотопической структуры на основе расчета соответствующих изменений кристаллического поля в соседних позициях редкоземельных ионов (рис. 1).

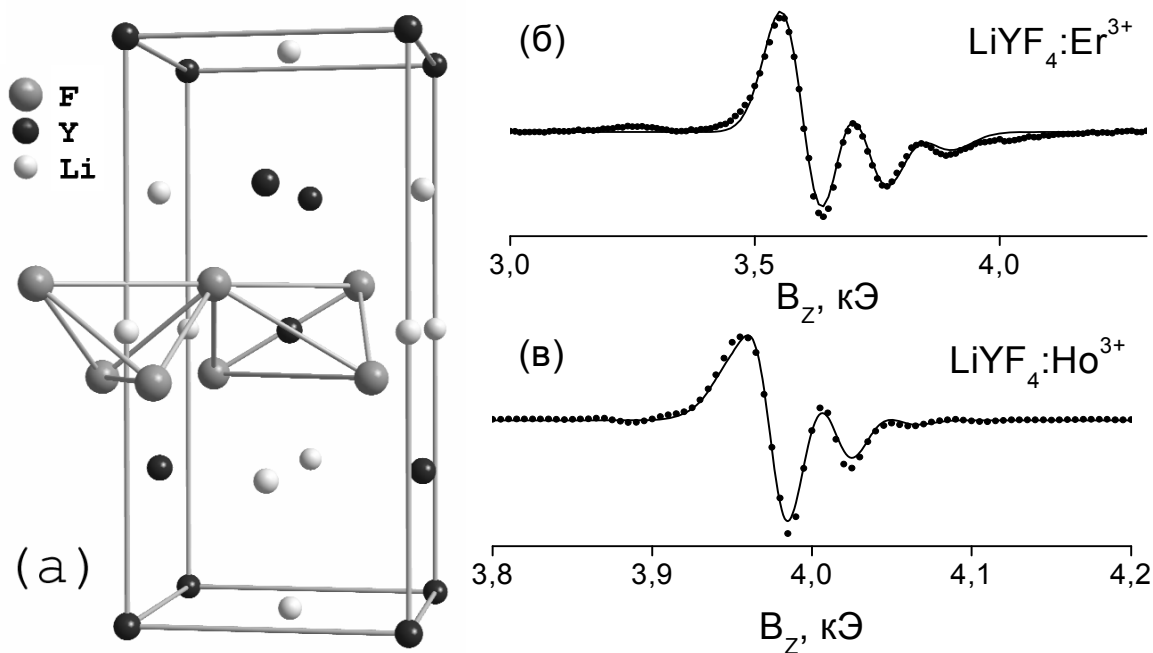


Рисунок 1. (а) – редкоземельные узлы и ближайшие литиевые узлы имеют общих соседей – ионы фтора. (б) – изотопическая структура сигнала ЭПР иона Er^{3+} (переход дублет-дублет), линия соответствует результатам расчетов, (в) – сверхтонкая компонента сигнала ЭПР иона Ho^{3+} (переход дублет-синглет), линия соответствует результатам расчетов.

Из анализа сверхтонкой структуры спектра основного электронного дублета иона Ho^{3+} в кристалле LiYF_4 определены среднеквадратичные значения параметров квадрупольной компоненты случайного кристаллического поля $\langle (B_2^p)^2 \rangle^{1/2} \sim 1 \text{ см}^{-1}$.

Результаты расчета спектров парных центров $(\text{Ho}^{3+})_2$ с учетом магнитного диполь-дипольного взаимодействия между ионами и локальной деформации решетки [9] при замещении ионов Y^{3+} ионами Ho^{3+} согласуются с измеренными сдвигами частот линий-спутников, соответствующих димерам гольмия в кристаллах LiYF_4 (рис. 2). Идентифицированы спектральные линии, относящиеся к конкретным димерам. Получена верхняя

оценка величины обменного взаимодействия между ближайшими ионами гольмия, равная 30% от энергии магнитного диполь-дипольного взаимодействия.

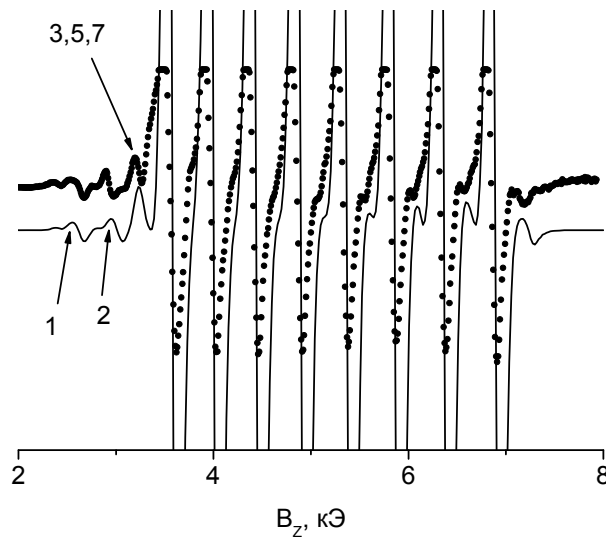


Рисунок 2. Сигналы ЭПР на частоте 250 ГГц ($\mathbf{B} \parallel c$) в образцах $\text{LiYF}_4:\text{Ho}^{3+}$ (1%). Экспериментальные данные показаны кружочками, расчет – линией. Сигналы, принадлежащие парным центрам ионов Ho^{3+} , отмечены стрелками. Числа указывают соответствующие координационные сферы.

В главе 2 в рамках микроскопической теории электрон-фононного взаимодействия (обусловленного модуляцией кристаллического поля колебаниями решетки), линейного по операторам рождения и уничтожения фононов, вычислены константы связи ионов Ho^{3+} с фононами. Параметры кристаллического поля представлялись функциями координат ионов в кристаллической решетке [6]. Вклады в постоянные связи, обусловленные смещениями подрешеток относительно друг друга при однородной деформации кристалла (соответствующей длинноволновым акустическим колебаниям), вычислены с использованием модели динамики решетки [8].

Оператор электрон-фононного взаимодействия выражался через компоненты тензора смещений u , преобразующиеся по неприводимым представлениям группы C_{4h} : $H_{e-l} = \sum_{\Gamma} h(\Gamma) u(\Gamma)$. Соответствующие электронные операторы $h(\Gamma) = \sum_{p,k} \alpha_p O_p^k B_p^k(\Gamma)$ (O_p^k – операторы Стивенса) задаются параметрами связи $B_p^k(\Gamma)$. Параметры связи с деформациями

решетки B_g симметрии $u(B_g^1) = u_{xx} - u_{yy}$, $u(B_g^2) = (u_{xy} + u_{yx}) / 2$ приведены в таблице 1.

Таблица 1. Постоянные электронно-деформационного взаимодействия в см^{-1} . В колонках «Теория» приведены результаты расчетов. Первые числа в ячейках обозначают непосредственный вклад однородной деформации кристалла в константу связи, вторые числа – вклад от смещений подрешеток, обусловленных деформацией. В колонках «Экспер.» указаны значения, определенные из пьезоспектроскопических экспериментов.

| $p\ k$ | $B_p^k(B_g^1)$ | | $B_p^k(B_g^2)$ | |
|--------|----------------|---------|----------------|---------|
| | Теория | Экспер. | Теория | Экспер. |
| 2 2 | 2379 283 | 1986 | 5693 1392 | 4397 |
| 2 -2 | 2754 56 | 3182 | -6404 -2975 | -2585 |
| 4 2 | 656 -61 | 675 | 1240 1767 | 981 |
| 4 -2 | 607 298 | 604 | -2824 1532 | -2918 |
| 6 2 | 174 -140 | 200 | -583 165 | -656 |
| 6 -2 | -520 298 | -574 | 500 852 | 568 |
| 6 6 | 173 -216 | 187 | -2703 -1648 | -2526 |
| 6 -6 | -1295 -319 | -1194 | -321 1225 | -364 |

Значения постоянных связи были уточнены при анализе результатов измерений расщеплений линий дублет-синглетных переходов в оптических спектрах кристалла $\text{LiYF}_4:\text{Ho}^{3+}$ под давлением (табл. 2). Таким образом, получены достоверные оценки констант электрон-фононного взаимодействия.

При анализе результатов пьезоспектроскопических экспериментов использовались волновые функции редкоземельного иона, полученные диагонализацией эффективного гамильтониана многоэлектронного атома:

$$H = \sum F^k f_k + \varsigma \sum_i \mathbf{s}_i \mathbf{l}_i + \alpha \mathbf{L}^2 + \beta G(G_2) + \gamma G(R_7) + \\ + \sum T^k t_k + \sum M^k m_k + \sum P^k p_k + H_{CF}.$$

Радиальные интегралы найдены из сопоставления вычисляемого энергетического спектра основной конфигурации $4f^{10}$ иона Ho^{3+} в кристалле LiYF_4 с литературными данными. Среднеквадратичная погрешность вычисляемого спектра конфигурации равна 3 см^{-1} .

Таблица 2. Расщепления некрамеровских дублетов в кристалле $\text{LiYF}_4:\text{Ho}^{3+}$ (1%), одноосно сжатом в плоскости (001) под углом φ относительно оси a . Вычисленные расщепления приведены в скобках.

| Дублет Γ_{34} (см^{-1}) | | Расщепление $\Delta(\varphi)$ (см^{-1} / 100 МПа) | | |
|--|-------|---|----------------------|----------------------|
| | | $\varphi = 5^\circ$ | $\varphi = 30^\circ$ | $\varphi = 45^\circ$ |
| $^5\text{I}_8$ | 0 | 0,33 (0,46) | 0,67 (0,69) | 0,53 (0,66) |
| $^5\text{I}_8$ | 72 | 1,12 (1,10) | 1,50 (1,31) | 1,14 (1,10) |
| $^5\text{I}_6$ | 8684 | 0,62 (0,88) | 0,71 (0,76) | 0,38 (0,41) |
| $^5\text{I}_6$ | 8782 | 1,90 (1,59) | 2,20 (1,99) | 2,00 (1,53) |
| $^5\text{I}_5$ | 11240 | 0,34 (0,41) | 0,44 (0,48) | 0,34 (0,42) |
| $^5\text{I}_5$ | 11248 | 0,43 (0,42) | 0,50 (0,50) | 0,53 (0,64) |
| $^5\text{I}_5$ | 11330 | 1,45 (1,42) | 1,95 (1,75) | 1,60 (1,32) |
| $^5\text{F}_5$ | 15495 | 0,52 (0,51) | 0,67 (0,65) | 0,62 (0,73) |
| $^5\text{F}_5$ | 15622 | 1,01 (1,15) | 1,18 (1,35) | 0,82 (1,02) |

Рассмотрены особенности спин-решеточной релаксации, обусловленной однофононными процессами в кристалле $\text{LiYF}_4:\text{Ho}^{3+}$, в зависимости от температуры и внешнего магнитного поля. Вероятности электрон-фононных переходов вычислялись с использованием закона дисперсии и векторов поляризации фононов, найденных решением уравнений теории упругости. Показано что скорость релаксации намагниченности при температурах жидкого гелия в значительной степени определяется процессами резонансной флюоресценции фононов.

В главе 3 с использованием основного кинетического уравнения для одноионной матрицы плотности получено выражение для динамической магнитной восприимчивости парамагнитных ионов, взаимодействующих с фононным и спиновым термостатами:

$$\chi_{\alpha\beta}(\omega) = \frac{1}{k_B T} \sum_{m,k,n} M_{mm}^\alpha (W + i\omega)_{mk}^{-1} W_{kn} \rho_{nn} (M_{nn}^\beta - \langle M^\beta \rangle) - \frac{1}{\hbar} \sum_{m,m'} M_{mm'}^\alpha M_{m'm}^\beta \frac{\rho_{m'm'} - \rho_{mm}}{(\omega_{m'm} - \omega) - i\gamma_{m'm}}.$$

Здесь $W = W^{SL(r)} + W^{CR}$ – матрица вероятностей переходов, обусловленных электрон-фононным взаимодействием и процессами кросс-релаксации, \mathbf{M} – оператор магнитного момента, α, β – оси декартовой системы координат, ρ –

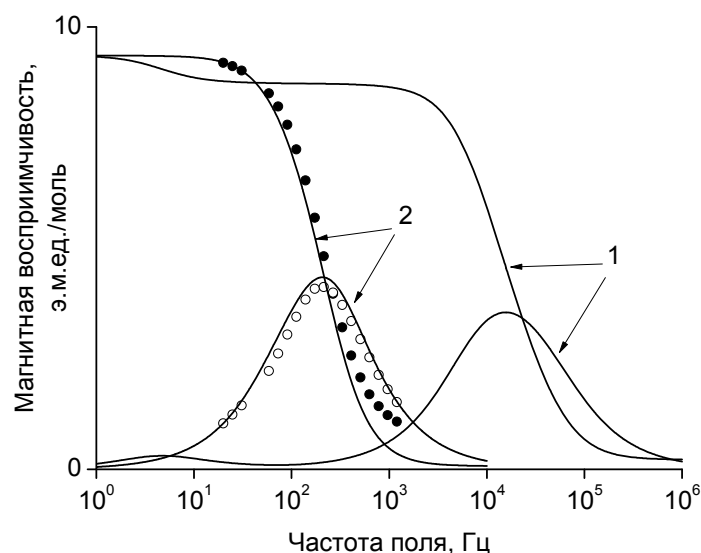


Рисунок 3. Измеренные (символы) и вычисленные (линии) частотные зависимости вещественных и мнимых частей магнитной восприимчивости $\chi_{zz}(\omega)$ кристалла $\text{LiYF}_4:\text{Ho}^{3+}$ (0,104%) ($\mathbf{B} \parallel c$, $B = 38,5$ мТ, $T = 1,75$ К). Кривые «1» соответствуют вычислениям без учета эффекта узкого фононного горла. Кривые «2» соответствуют вычислениям с учетом эффекта узкого фононного горла с использованием времени жизни фононов $\tau_{ph} \approx 1$ мкс.

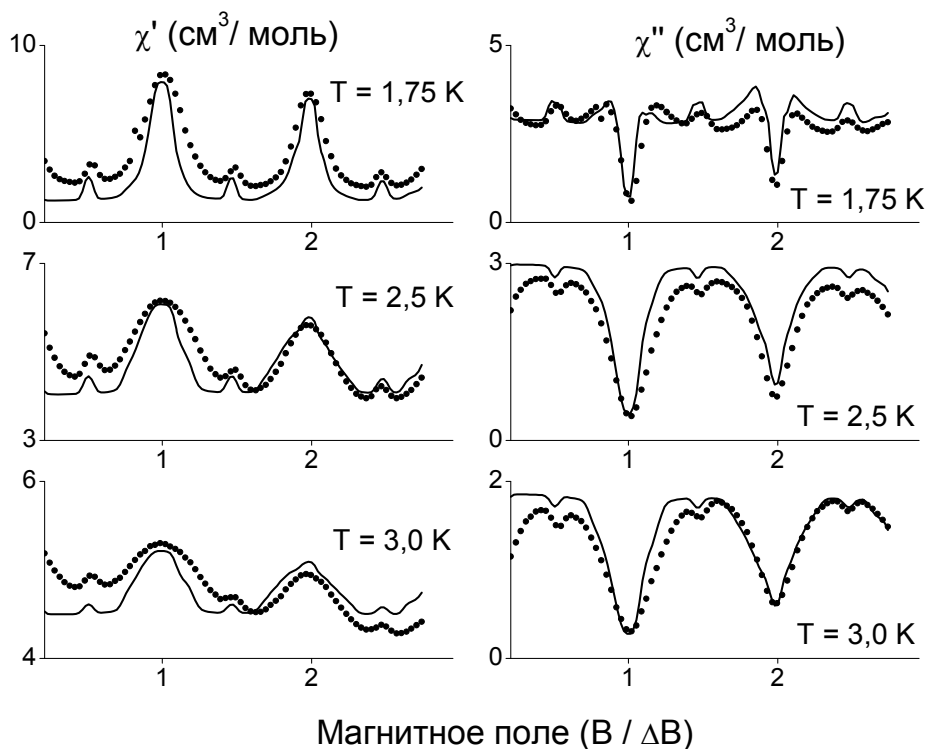


Рисунок 4. Измеренные (кружочки) и вычисленные (линии) зависимости магнитной восприимчивости χ_{zz} кристалла $\text{LiYF}_4:\text{Ho}^{3+}$ (0,157%) от магнитного поля при различных температурах ($\omega = 800$ Hz, $\mathbf{B} \parallel c$). $\Delta B = 24$ мТ – расстояние по магнитному полю между точками вырождения электронно-ядерных подуровней.

равновесная одноионная матрица плотности, $\gamma_{m'm}$ – скорости распада когерентности. На основе развитой теории имеется возможность учитывать перенормировку вероятностей электрон-фоонных переходов, обусловленную эффектом узкого фоонного горла:

$$W_{km}^{SL(r)} = W_{km}^{SL} \left[1 + \frac{\tau_{ph}(\omega_{mk}) w_{mk} |\rho_m^{eq} - \rho_k^{eq}|}{\Omega_{mk} [1 - i \omega \tau_{ph}(\omega_{mk})]} \right]^{-1}$$

Здесь W^{SL} – вероятности электрон-фоонных переходов в равновесной решетке, $\tau_{ph}(\omega)$ – время жизни фоонов с частотой ω , w_{nm} – вероятность спонтанного электрон-фоонного перехода между электронными уровнями n и m , Ω_{nm} – количество решеточных осцилляторов (резонансных переходам между уровнями n и m), приходящихся на один парамагнитный ион. Эффект узкого фоонного горла в линейном приближении приводит к осцилляциям количества фоонов около равновесного значения, но не к нагреву решеточных осцилляторов.

Из результатов моделирования динамической магнитной восприимчивости кристалла $\text{LiYF}_4:\text{Ho}^{3+}$, вычисленной с использованием найденных в главе 2 постоянных электрон-фоонного взаимодействия и полученных в главе 3 формул, показано, что эффективные скорости спин-решеточной релаксации уменьшаются на два порядка величины вследствие эффекта узкого фоонного горла (рис. 3).

Многократное увеличение скоростей магнитной релаксации во внешних постоянных магнитных полях, соответствующих вырождению электронно-ядерных подуровней основного электронного дублета, объяснено процессами кросс-релаксации (рис. 4). Феноменологические параметры кросс-релаксации определены из анализа экстремумов в полевой зависимости восприимчивости. Случайное кристаллическое поле низкой симметрии, характеристики которого определены в первой главе, важно для объяснения некоторых экстремумов.

Результаты вычислений зависимостей χ' и χ'' от напряженности магнитного поля в рамках различных приближений иллюстрирует рисунок 5.

Кривые 1 и 2, полученные с использованием найденных в главе 2 параметров электрон-фононного взаимодействия, фактически представляют статическую восприимчивость и не соответствуют экспериментальным данным. Кривые 3 и 4 получены с использованием перенормированных за счет конечного времени жизни фононов вероятностей переходов. Результаты вычислений кардинально изменяются при учете кросс-релаксации: в этом случае все точки пересечений сверхтонких подуровней проявляются как экстремумы восприимчивости (кривые 5, 6), и форма вычисленных кривых совпадает с измеренными зависимостями.

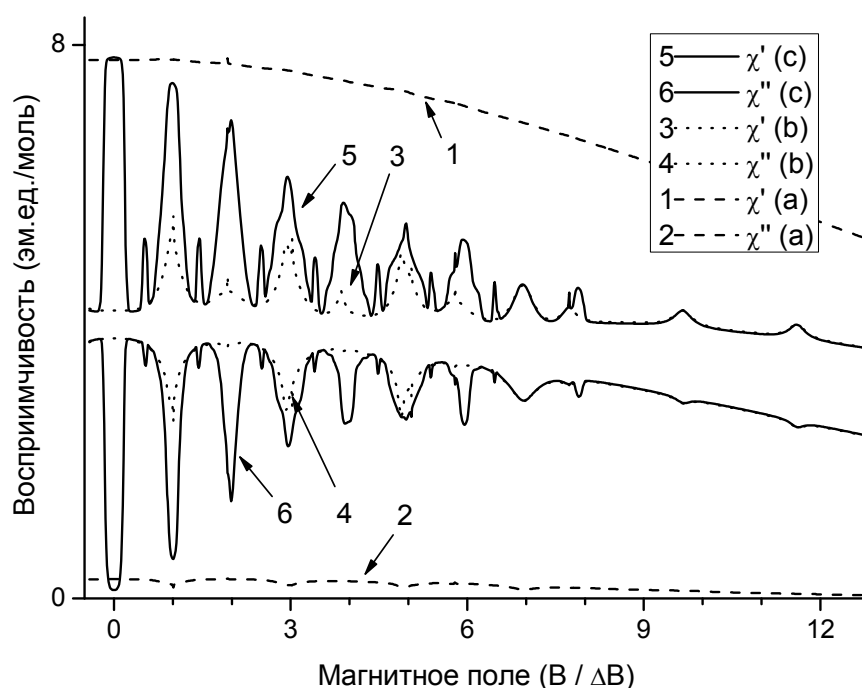


Рисунок 5. Вычисленные магнитные восприимчивости χ_{zz} кристалла $\text{LiYF}_4:\text{Ho}^{3+}$ (0,27%) на частоте 800 Гц при температуре 2 К в магнитном поле \mathbf{B} , отклоненном на один градус от оси c : a – матрица релаксации W содержит только вероятности однофононных переходов, b – вероятности переходов перенормированы (эффект узкого фононного горла), c – учтены процессы кросс-релаксации.

Таким образом, достигнуто согласованное описание всех особенностей измеренной зависимости вещественных и мнимых частей магнитной восприимчивости от постоянного магнитного поля, температуры, концентрации примесных ионов в диапазоне частот переменного поля, различающихся на два порядка. Использованные параметры фононной и

магнитной подсистем кристаллов LiYF_4 с различными концентрациями ионов гольмия имеют ясный смысл и согласуются с физически обоснованными оценками соответствующих величин.

Основные результаты работы

1. Тонкая структура сигналов ЭПР кристаллов LiYF_4 , активированных ионами Ho^{3+} , Er^{3+} , объяснена изотопическим беспорядком в литиевых подрешетках. Доминирующую роль в формировании изотопической структуры играют индуцированные дефектами массы локальные деформации кристаллической решетки. Вычислены смещения ионов фтора, ближайших к изолированному примесному изотопу ^6Li в решетке $^7\text{LiYF}_4$, и интервалы изотопической структуры спектров, согласующиеся с данными измерений.
2. Идентифицированы сигналы ЭПР парных центров $(\text{Ho}^{3+})_2$ в кристалле $\text{LiYF}_4:\text{Ho}^{3+}$. Энергия изотропного обменного взаимодействия между ионами гольмия не превышает 30% энергии магнитного диполь-дипольного взаимодействия.
3. Среднеквадратичные значения квадрупольных компонент случайного кристаллического поля в кристаллах $\text{LiYF}_4:\text{Ho}^{3+}$ (0.1-1.0 %) по порядку величины равны 1 см^{-1} .
4. В рамках микроскопической теории электрон-фононного взаимодействия (обусловленного модуляцией кристаллического поля колебаниями решетки) вычислены постоянные связи ионов Ho^{3+} с фононами.
5. Определены радиальные параметры эффективного гамильтониана многоэлектронного атома, соответствующие энергетическому спектру основной конфигурации $4f^{10}$ иона Ho^{3+} в кристалле LiYF_4 .
6. Получено выражение для динамической магнитной восприимчивости парамагнитных ионов, взаимодействующих с фононным и спиновым термостатами.
7. Показано, что эффективные скорости спин-решеточной релаксации в кристалле $\text{LiYF}_4:\text{Ho}^{3+}$ уменьшаются на два порядка величины вследствие

эффекта узкого фононного горла.

8. Объяснены особенности динамической магнитной восприимчивости кристалла $\text{LiYF}_4\text{:Ho}^{3+}$ в зависимости от постоянного магнитного поля, температуры, концентрации примесных ионов в диапазоне частот переменного поля, различающихся на два порядка величины.

Основные результаты диссертации опубликованы в следующих работах:

1. Перестраиваемая высокочастотная ЭПР спектроскопия кристаллов LiYF_4 и LiLuF_4 , активированных редкоземельными ионами / Г.С. Шакуров, Б.З. Малкин, М.В. Ванюнин, С.Л. Кораблева // Физика твердого тела – 2008. – Т.50. – С.1559-1564.
2. Laser-polarimetric measurements of magnetic ac-susceptibility in $\text{LiYF}_4\text{:Ho}^{3+}$ crystals / B.Barbara, V.S.Zapasskii, G.G.Kozlov, B.Z.Malkin, M.V.Vanyunin, V.M.Reiterov. // Optics and Spectroscopy – 2008. – V.104. – P.218-224.
3. Relaxation rates of magnetization in $\text{LiYF}_4\text{:Ho}^{3+}$ crystals / B.Z.Malkin, M.V.Vanyunin, B.Barbara, S.Bertaina // Journal of Alloys and Compounds – 2008. – V.451. – P.473–476.
4. Cross-relaxation and phonon bottleneck effects on magnetization dynamics in $\text{LiYF}_4\text{:Ho}^{3+}$ / S.Bertaina, B.Barbara, R.Giraud, B.Z.Malkin, M.V.Vanyunin, A.I.Pominov, A.L.Stolov, A.M.Tkachuk // Phys. Rev. B – 2006. – V.74. – P.184421(1-13).
5. Direct measurements of anticrossings of the electron-nuclear energy levels in $\text{LiYF}_4\text{:Ho}^{3+}$ with the submillimeter EPR spectroscopy / G.S.Shakurov, M.V.Vanyunin, B.Z.Malkin, B.Barbara, R.Yu.Abdulsabirov, S.L.Korableva // Appl. Magn. Res. - 2005. – V.28. - P.251-265.
6. Tunable high frequency EPR spectroscopy of impurity RE^{3+} ions in the LiYF_4 and LiLuF_4 crystals / G.S. Shakurov, B.Z. Malkin, M.V. Vanyunin, S.L. Korableva // Book of abstracts, XIII Feofilov symposium on spectroscopy of crystals doped by rare earth and transition metal ions, Irkutsk, July 9-14, 2007, p. 119.
7. X-ray and magnetic ac-susceptibility studies of KR_3F_{10} ($R=\text{Er, Dy}$) fluorides at temperatures 0.15-300 K / A.V. Savinkov, H. Suzuki, S. Abe, K. Matsumoto, B.Z. Malkin, M.V. Vanyunin, H. Kaneko, Y. Xue, J. Yoshida, N. Kuwata // 62th Annual Meeting of Physical Society of Japan, Hokkaido University, Sapporo, Japan, 21-24 September 2007, Meeting abstract book, Vol. 62, Iss. 2, Part 3, 22aPS-1, p. 459
8. Высокочастотная перестраиваемая ЭПР спектроскопия кристаллов LiYF_4 и LiLuF_4 , активированных редкоземельными ионами / Г.С. Шакуров, Б.З. Малкин, М.В. Ванюнин, С.Л. Кораблева // Тезисы докладов XIII Всероссийского семинара-совещания «Оптика и спектроскопия конденсированных сред», Краснодар, 30.09-06.10.2007, с.32
9. Characterization of Ho^{3+} pairs in LiYF_4 and LiLuF_4 by high-resolution spectroscopy / M.N.Popova, S.A.Klimin, D.Pytalev, G.S.Shakurov, B.Z.Malkin, M.V.Vanyunin, R.Yu.Abdulsabirov, S.L.Korableva // Abstracts of International Conference on Physics of Optical Materials and Devices, Montenegro, 31.08-02.09 2006, P.66
10. Динамическая магнитная восприимчивость кристалла $\text{LiYF}_4\text{:Ho}^{3+}$ / М.В.Ванюнин, //

Итоговая конференция по научно-исследовательской деятельности Казанского государственного университета за 2005 год, Сборник материалов, ч.1, Казань 2006, с. 9

11. Magnetization relaxation rates in $\text{LiYF}_4:\text{Ho}^{3+}$ crystals / M.V.Vanyunin, B.Z.Malkin, B.Barbara, S.Bertaina //International Conference on f-elements ICFE6, Wroclaw, Poland, 04-09.09 2006, Book of abstracts, EP26.
12. Studies of isotopic disorder in $^7\text{Li}_x^6\text{Li}_{1-x}\text{YF}_4:\text{Ho}^{3+}$ crystals by high frequency EPR / Gilman S. Shakurov, Boris Z. Malkin, Mikhail V. Vanyunin //APES 2006, 5th Asia-Pacific EPR/ESR Symposium 2006, 24-27 August, Novosibirsk, Russia, Book of abstracts, p.75
13. Piezospectroscopic measurements and spin-phonon relaxation rates in $\text{LiYF}_4:\text{Ho}^{3+}$ single crystals / B.Z.Malkin, A.I.Pominov, A.L.Stolov, M.V.Vanyunin // International Workshop "Manipulating Quantum Spins and Classical Dots", 25-29 April 2005, Ecole de Physique Les Houches, France, Abstracts
14. Submillimeter EPR spectra in $\text{LiYF}_4:\text{Ho}^{3+}$ and Direct Measurements of Anticrossings of the Electron-Nuclear Energy Levels / G.S.Shakurov, M.V.Vanyunin, B.Z.Malkin // Modern development of Magnetic Resonance, Abstracts of the International Conference, Ed. K. Salikhov, Kazan, August 15-20, 2004, p. 159.

Цитируемая литература

- [1] Hellwege, K.H. Differential magnetic susceptibility of HoCl_3 , Ho(Y)Cl_3 , and Ho(La)Cl_3 at liquid-helium temperatures / K.H. Hellwege, J. Kotzler, G. Weber // Z. Physik – 1968. – V.217. – P. 373-385.
- [2] Giraud, R. Quantum dynamics of atomic magnets: cotunneling and dipolar-biased tunneling / R. Giraud, A.M. Tkachuk, B. Barbara // Phys. Rev. Lett. – 2003. – V.91.N.25. – P.257204(1-4).
- [3] Bloembergen, N. Cross-relaxation in spin systems / N. Bloembergen, S. Shapiro, P.S. Pershan, J.O. Artman // Phys. Rev. –1959. - V.114.N2. – P.445-459.
- [4] Giraud, R. Tunneling of magnetization versus spin–phonon and spin–spin transitions in $\text{LiY}_{0.998}\text{Ho}_{0.002}\text{F}_4$ / R. Giraud, W. Wernsdorfer, A.M. Tkachuk, D. Mailly, B. Barbara // Phys. Rev. Lett. – 2001. – V.87.N.5. – P.057203(1-4).
- [5] Graf, M. J. Probing spin dynamics and quantum relaxation in $\text{LiY}_{0.998}\text{Ho}_{0.002}\text{F}_4$ via ^{19}F NMR / M. J. Graf, A. Lascialfari, F. Borsa, A. M. Tkachuk, and B. Barbara // Phys. Rev. B. – 2006. – V.73. – P.024403(1-8).
- [6] Malkin, B.Z. Crystal field and electron-phonon interaction in rare earth ionic paramagnets / in: Spectroscopy of Solids Containing Rare Earth Ions // A.A. Kaplyanskii and R.M. Macfarlane Eds. – Amsterdam: North-Holland, 1987. – Chap.2. – P.13-49.
- [7] Malkin, B.Z. ^{19}F nuclear spin relaxation and spin diffusion effects in the single-ion magnet $\text{LiYF}_4:\text{Ho}^{3+}$ / B.Z. Malkin, M.V. Vanyunin, M.J. Graf, J. Lago, F. Borsa, A. Lascialfari, A. Tkachuk, B. Barbara // European Physics Journal P. – принято к печати
- [8] Salaun, S. Lattice dynamics of fluoride scheelites: II. Inelastic neutron scattering in LiYF_4 and modelization / S. Salaun, A. Bulou, M. Rousseau, B Hennion, J.Y. Gesland // J. Phys. Condens. Matter. – 1997. – V.9. –P. 6957-6968.
- [9] Аминов, Л.К. Локальная структура решетки и кристаллические поля в редкоземельных двойных фторидах и ванадатах с примесными редкоземельными ионами / Аминов Л.К., Малкин Б.З., Корейба М.А., Сахаева С.И., Пекуровский В.Р. // Оптика и спектроскопия – 1990. – Т.68.В.4. – С.835-840.